Les arbres, mémoire durable de la pollution atmosphérique élémentaire. Mode d'emploi ?

M. CATINON [1], S. AYRAULT [2], J. ASTA [1], M. TISSUT [1], R. CLOCCHIATTI [3] et P. RAVANEL [1]

Michael.Catinon@e.ujf-grenoble.fr

[1] Laboratoire LECA, UMR 5553, Equipe Perturbations Environnementales et Xénobiotiques, Univ. J. Fourier, Grenoble, France
[2] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, UMR 1572 Gif-sur-Yvette, France
[3] Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, UMR 9956, Saclay, France

Mots-clés : Ecorces d'arbres ; Pollution atmosphérique ; Métaux ; ICP-MS ; PIXE ; MEB-EDX

1. INTRODUCTION

Les métaux lourds sont présents dans l'atmosphère avec des teneurs en augmentation constante résultant de la croissance de certaines émissions anthropiques se superposant à la fourniture naturelle. Récemment, des recherches se sont focalisées sur l'analyse de la déposition des particules atmosphériques dans l'environnement et une relation étroite entre la taille de la fraction des particules inhalables et les effets aigus sur la santé a été établie [1].

Les programmes actuels de surveillance de l'air impliquent des coûts élevés et un support technique considérable. Ces méthodes de dosage semi-quantitatives présentent des limites dans l'échantillonnage et le suivi d'un petit nombre seulement de sites (villes, industries métalliques et zones de trafic dense).

C'est pourquoi, les écologues se sont intéressés aux écorces d'arbres qui constituent un des récepteurs biologiques typiques pour les particules en suspension dans l'air, aussi bien par des processus de déposition humide que sèche. Ainsi plusieurs études ont mis en œuvre des écorces d'arbre [2,3,4,5]. L'écorce d'arbre est connue pour ses capacités d'adsorption et d'accumulation de contaminants atmosphériques [6] et du fait de leur exposition à long terme à l'environnement, les couches externes de l'écorce du tronc ont été utilisées pour estimer la contamination locale et régionale en métaux lourds d'origine atmosphérique dans différentes régions du monde [7]. La pollution atmosphérique des écorces par les particules a déjà été démontrée [8]. En 1972, Heichel et Hankin [9] ont montré que la composition en plomb des particules intégrées dans l'écorce d'arbre était la même que celle des particules rejetées par les automobiles.

Pourtant, les mécanismes d'intégration des polluants inorganiques dans les écorces d'arbres n'ont toujours pas été expliqués. C'est ce que nous nous sommes proposés de faire d'une part par une étude histologique avancée du matériel végétal et d'autre part par l'identification des polluants sur et dans les écorces à l'aide de méthodes d'observation et de dosage d'éléments.

Techniquement, notre étude s'appuie sur trois approches :

- une identification et un dosage très sensible des éléments par méthode spectrométrique (ICP-MS ou Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry) portant sur des quantités importantes de tissus après destruction chimique de la matière organique ;

- une visualisation des métaux et de leur distribution à l'échelle microscopique sur des coupes d'épaisseur proche de 10µm, par la méthode PIXE ou Proton Induced X-ray Emission, avec une sensibilité évidemment plus faible ;
- une visualisation très fiable des particules intégrées dans le matériel végétal étudié ainsi que la détermination de leur profil élémentaire grâce à la microscopie électronique à balayage couplée à une analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX).
Notre objectif correspond ainsi à l'étude qualitative, quantitative et spatiale des éléments, en particulier les métaux lourds d'origine atmosphérique sur les dépôts de surface ainsi que leur intégration dans l'écorce de frêne de manière, à terme, à permettre l'élaboration d'une méthode de routine d'évaluation des niveaux de pollution inorganique de sites.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Méthodes d'échantillonnage

2.1.1. Dépôts sur les écorces

Le dépôt sur les écorces est collecté à partir de surfaces d'écorces mesurées (20 à 80dm^2). Un pinceau en plastique est utilisé pour rincer répétitivement la surface de l'écorce à raison de 10mL d'eau par dm^2. La suspension obtenue est centrifugée à 8000g pendant 15 minutes. Le culot et le surnageant sont séparés et séchés et leur masse mesurée. D'après ce procédé, le surnageant contient les éléments issus des fractions solubles et colloïdales du dépôt superficiel. Le culot est composé de particules solides.

2.1.2. Contenu interne

Après un lavage de surface, l'écorce dans sa totalité ou les différents tissus de l'écorce ou du bois on été prélevés, séchés et pesés. La masse par unité de surface et le contenu en eau ont été mesurés. Le fractionnement des tiges est réalisé suivant la méthode de Catinon et al. (2007) [10].

2.2. Méthodes de dosage

2.2.1. ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)

L'échantillon à analyser subit d'abord un traitement chimique visant à détruire la matière organique et dissoudre totalement les différents éléments présents [11]. L'analyse qui suit est retrouvée **Figure 1**.

L'ICP-MS est la méthode actuellement la plus employée pour l'analyse des éléments en trace et « ultra-traces » (éléments dont la teneur est inférieure à 10^{-6}g/g). Cette méthode permet d'analyser 20 à 30 éléments différents avec une excellente sensibilité lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt dans une solution. Sans aucune séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments en trace au niveau du ppb (10^{-9}g/g). La précision varie d'un élément à l'autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées, l'incertitude moyenne « de routine » étant inférieure à 3%.

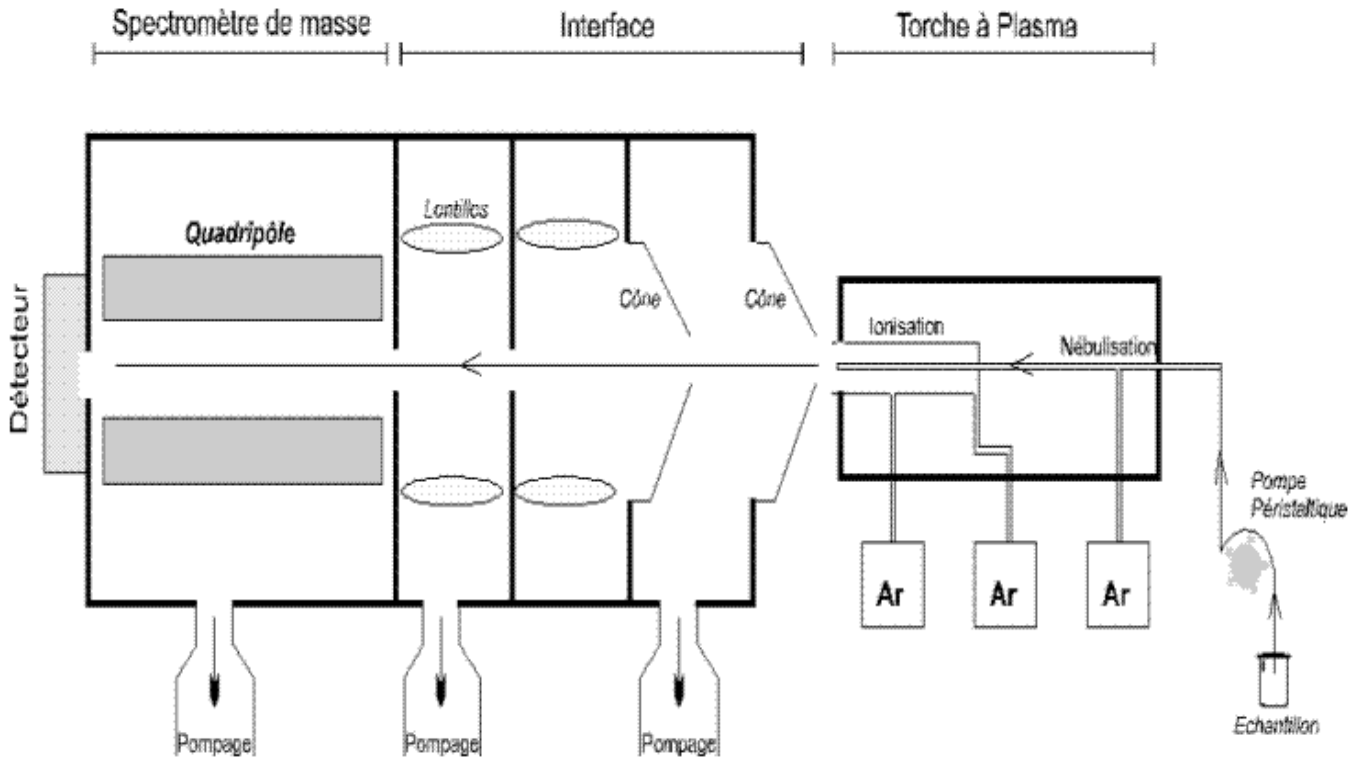

Figure 1 : Principe du fonctionnement de l'ICP-MS

2.2.2. PIXE (Proton Induced X-ray Emission) (Figure 2)

Méthode performante et non destructive, la méthode PIXE consiste à capter les rayons X émis par l'échantillon lorsqu'il est placé dans le faisceau d'un accélérateur de particules. L'analyse des rayons X provenant de l'échantillon bombardé de protons de quelques MeV, permet alors de définir sa composition multi-élémentaire. L'émission de rayons X caractéristiques dépend des transitions électroniques orbitales des atomes du matériel analysé. Quand un électron est éjecté à la suite du choc avec un proton, l'atome s'ionise et est laissé dans un état excité. Cette énergie peut être libérée par la transition d'un électron d'une couche supérieure vers une couche interne s'accompagnant de l'émission d'un photon X (propre à chaque élément). Tous les détails techniques sont disponibles dans Ayrault et al. (2007) [12].

Pour l'acquisition et le traitement du signal, on utilise généralement un détecteur à semi-conducteur. Pour chaque photon X détecté, la chaîne d'acquisition génère une impulsion électrique d'amplitude proportionnelle à l'énergie du photon, Le signal analogique est alors amplifié puis converti en valeur numérique, ce qui permet d'obtenir un spectre. Les cartes élémentaires et les spectres ont été générés avec le logiciel RISMIN [13].

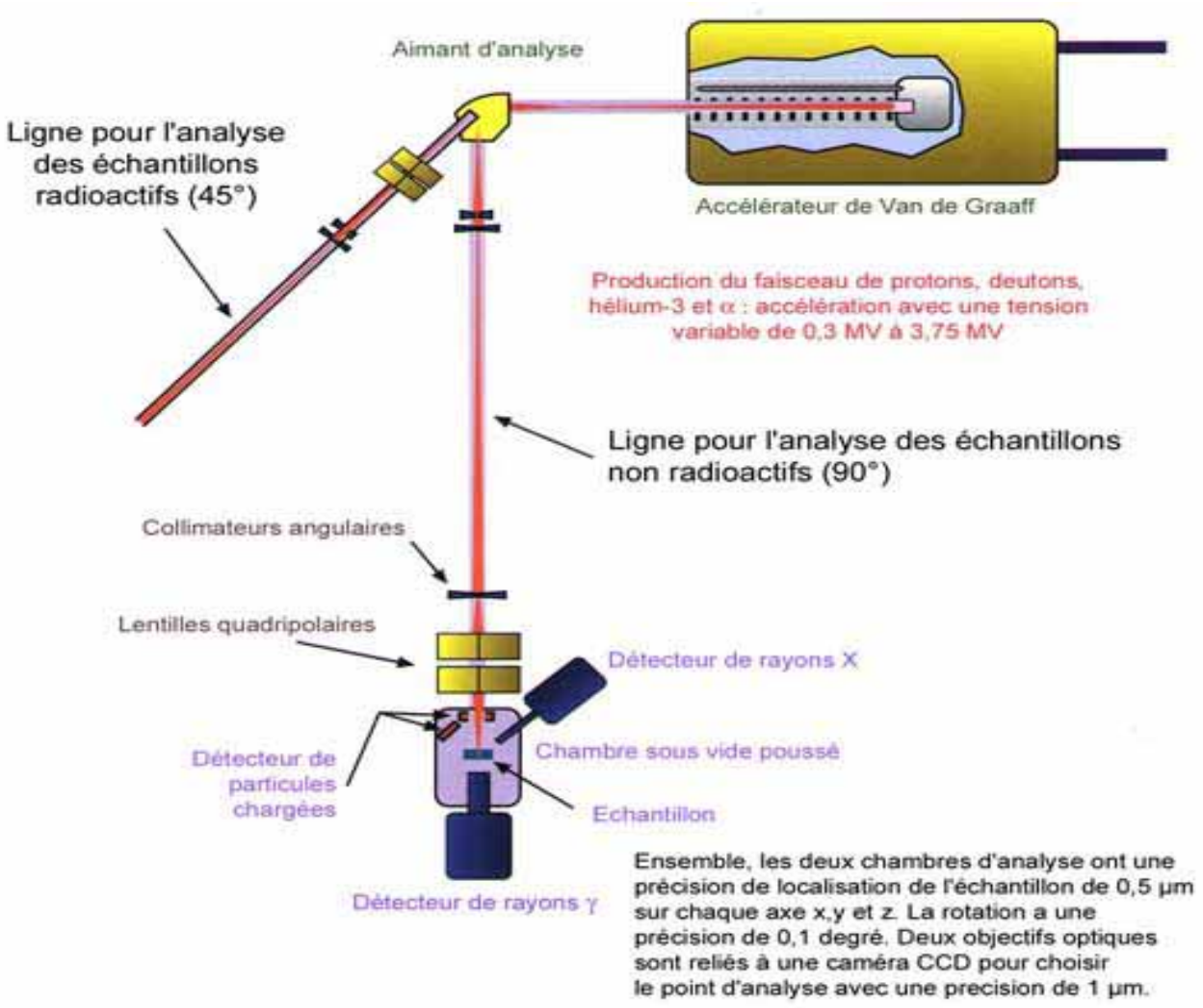
Aimant d'analyse
Ligne pour l'analyse des échantillons radioactifs (45°)
Accélérateur de Van de Graaff
Production du faisceau de protons, deutons, hélium-3 et α : accélération avec une tension variable de 0,3 MV à 3,75 MV
Ligne pour l'analyse des échantillons non radioactifs (90°)
Collimateurs angulaires
Lentilles quadripolaires
Détecteur de rayons X
Chambre sous vide poussé
Détecteur de particules chargées
Echantillon
Détecteur de rayons γ
Ensemble, les deux chambres d'analyse ont une précision de localisation de l'échantillon de 0,5 µm sur chaque axe x,y et z. La rotation a une précision de 0,1 degré. Deux objectifs optiques sont reliés à une caméra CCD pour choisir le point d'analyse avec une precision de 1 µm.

Figure 2 : Principe du fonctionnement de la méthode PIXE

2.2.3. MEB-EDX (microscopie électronique à balayage doublée d'une analyse par dispersion d'énergie des rayons X) (Figure 3)

Le MEB analyse la surface d'objets solides, et produit des images de très haute résolution bien supérieure à celle des microscopes optiques. L'analyse de petites particules par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de l'analyse dispersive de rayons X (EDX) est possible sans détruire l'échantillon. MEB-EDX fournit une information qualitative sur les éléments présents dans une particule ou bien sur leur localisation dans un échantillon massif.
Par cette technique, il est possible d'observer des objets de très petites tailles et d'analyser chimiquement des zones très réduites (quelques microns). Ainsi il est possible d'effectuer de véritables cartes de répartitions chimiques pour des masses élémentaires isolées (particules). La sensibilité de la micro-analyse chimique par MEB-EDX est de quelques ppm pour les métaux et permet de détecter aussi des éléments légers (à partir du bore). L'appareil que nous avons utilisé est un MEB de marque ZEISS SUPRA 55VP avec une colonne Gemini.

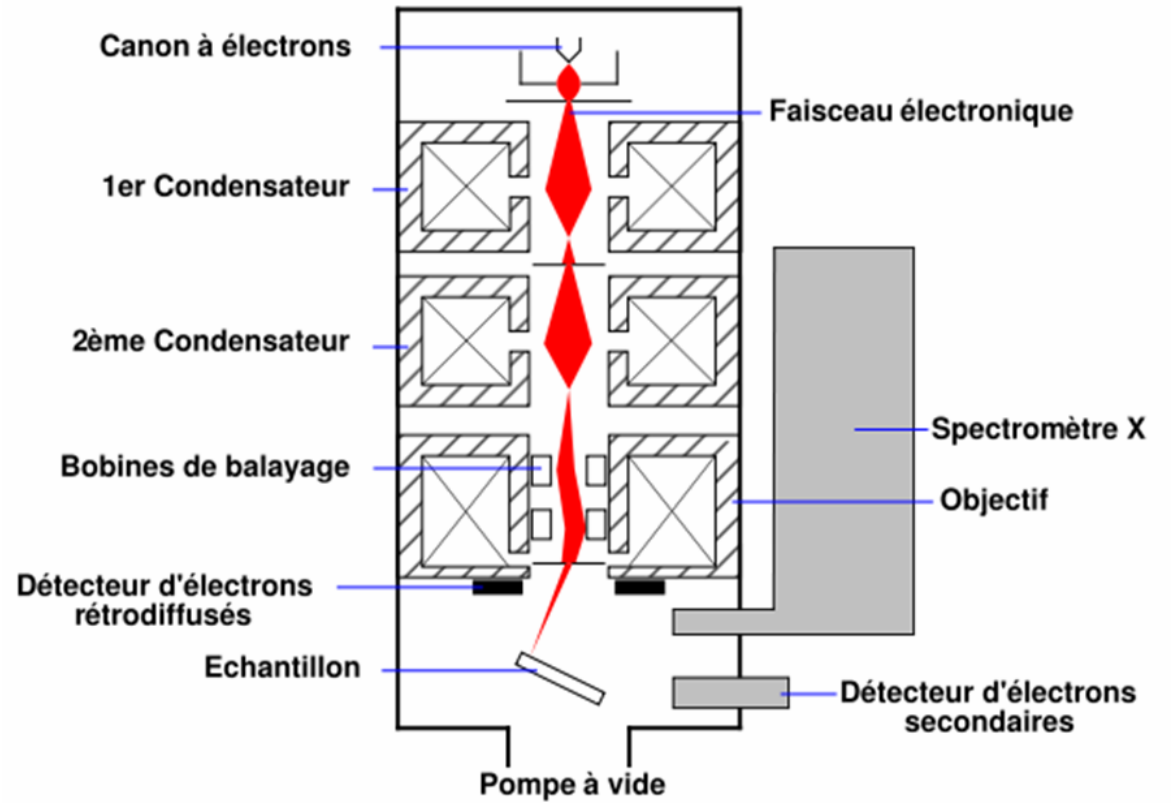

Figure 3 : Principe du fonctionnement du MEB-EDX

3. RESULTATS

3.1. Un choix fondamental

Pour l'étude de la pollution atmosphérique inorganique, nous avons choisi une matrice végétale : l'écorce d'arbre. Les particules en suspension dans l'atmosphère se déposent sur l'écorce par des voies dites "sèche et humide" ("wet and dry deposit") [14] formant un dépôt de surface. Nous avons démontré que ce dépôt se renouvelle continuellement, influencé par les conditions météorologiques comme la pluie (Figure 12), et nous donne ainsi des informations sur la pollution atmosphérique sur des pas de temps moyens (de 1 mois à quelques années).Nous avons mis au point une méthode d'isolement de ce dépôt. Nos travaux ont aussi démontré la présence d'éléments d'origine anthropique dans les couches externes de l'écorce avec des concentrations supérieures à celles observées dans les dépôts de surface [10]. Cela suggère donc une intégration d'éléments polluants qui nous permet d'avoir une image de la pollution atmosphérique sur des pas de temps plus longs (décennies).

3.2. Analyse des dépôts de surface

3.2.1 Le dépôt de surface est un écosystème

L'analyse de tels dépôts montre qu'ils contiennent toujours trois types de composants :

a) des quantités importantes de matière organique (MO) b) des composants terrigènes (argiles) c) une fraction élémentaire atmosphérique (AEF : Atmospheric Elements Fraction) issue des aérosols atmosphériques en partie composés de polluants d'origine anthropique (**Figure 4**).
La matière organique possède une composition très complexe. Une partie correspond à de la matière végétale morte provenant de l'écorce de l'arbre mais également d'autres plantes (par exemple grains de pollen, débris de feuilles et poils…). Une partie a une origine anthropique. Une autre partie est constituée d'êtres vivants. La matière organique inerte qui s'est accumulée dans le dépôt permet le développement de micro-organismes. La présence des éléments minéraux nutritifs (P, K, Ca, N, S, Mg…), de la lumière et, au moins sporadiquement, de l'eau, permet aux organismes photosynthétiques tel que les algues de se développer. Les argiles présentes dans le dépôt se mêlent à de l'humus pour reconstituer un complexe argilo-humique, éléctronégativement chargé et favorisant l'adsorption des ions minéraux ou organiques. Dans l'ensemble, le dépôt sur les écorces d'arbre apparaît comme un « microécosystème » avec des processus internes probablement complexes et qui est censé avoir une stabilité non négligeable.

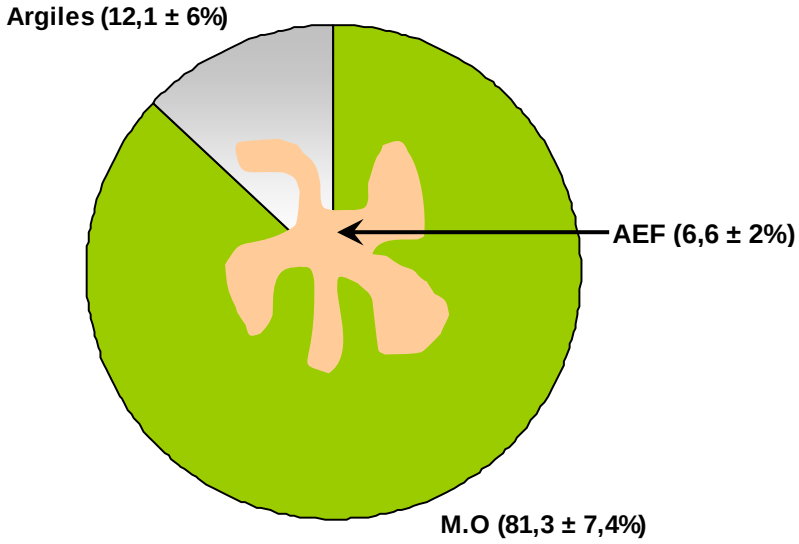

Figure 4 : Schéma représentatif de la composition moyenne du dépôt sur les écorces d'arbres de la station "UJF". AEF : Atmospheric Elements Fraction

Dans un tel mélange, les composants élémentaires peuvent être séparés en plusieurs classes :
- les composants minéraux impliqués dans la structure de l'argile (silicium, Al…).
- Les minéraux impliqués dans la structure et le fonctionnement des êtres vivants (N, P, K, Mg, Fe, Zn, Cu…).
- les minéraux impliqués dans la structure des aérosols anthropogéniques (dans la poussière de pneus, les particules d'échappement de voiture…). Parmi ces éléments, certains sont adsorbés sur les matrices solides éléctronégativement chargées ; d'autres sont solubilisés sous leur forme neutre ou ionique.

Ce dépôt est-il représentatif de la contamination de l'air ainsi que des changements à travers le temps ? Il n'y a pas de réponse simple à cela.

3.2.2 Composition du dépôt

Les 11 dépôts de surface que nous avons étudiés ont fait l'objet d'analyses par ICP-MS afin de doser leur contenu en éléments. Cela nous a permis d'établir un profil élémentaire moyen du dépôt de surface sur notre site d'étude (**Tableau 1**).

M.O : Matière Organique

> 1000 µg.g^{-1}		1000> >100 µg.g^{-1}		100> > 10 µg.g^{-1}		< 10µg.g^{-1}	
M.O	819432 ± 74521	**Zn**	379 ± 191	**Sr**	64 ± 31	**La**	7,4 ± 3,2
Si	56166 ± 34226	**Mn**	231 ± 87	**Pb**	45 ± 37	**Sn**	6,4 ± 4,8
Al	14759 ± 7834	**Ba**	157 ± 66	**Cr**	44 ± 22	**Co**	5,4 ± 2,3
Ca	13614 ± 5517	**Cu**	101 ± 70	**Zr**	42 ± 24	**Sb**	4,8 ± 4,1
Fe	10910 ± 4798			**V**	37 ± 30	**As**	4,2 ± 1,8
K	7374 ± 1966			**Ni**	27 ± 16	**Ga**	3,5 ± 2,2
Mg	3410 ± 1402			**Rb**	23 ± 13	**Mo**	2,2 ± 1,9
Na	1763 ± 1078			**Ce**	15 ± 6	**W**	2,1 ± 1,2
Ti	1112 ± 888					**Cs**	1,5 ± 0,9
						Sm	1,2 ± 0,6
						Hf	1,0 ± 0,6
						Cd	0,9 ± 0,6
						U	0,7 ± 0,3

Tableau 1 : Concentration des éléments (µg.g^{-1}) dans le dépôt sur l'écorce de frêne de 3 à 40 ans. Moyenne ± ET ; n=11

Les résultats du **Tableau 1** démontrent que la composante principale du dépôt superficiel est la Matière Organique (M.O). La part minérale du dépôt est composée en grande partie de composants issus des argiles (silice, calcium, aluminium, fer, potassium, magnésium…). Pour distinguer les éléments polluants qui sont principalement apportés par l'atmosphère, nous avons tenté de soustraire dans la composition du dépôt les éléments provenant de la M.O et ceux appartenant structurellement aux argiles. C'est ce que nous avons fait en concevant une méthode avec de calcul de l'AEF.

3.2.3 Composition de l'AEF

La démarche de détermination de l'AEF nécessite d'évaluer qualitativement et quantitativement les éléments appartenant structurellement à la M.O d'une part et à l'argile, d'autre part, pour les défalquer du total. Le reliquat, défini en masse et en composition nous semble représenter la fraction élémentaire issue de l'atmosphère (directement ou indirectement). L'AEF est issue des rejets de substances polluantes dispersées ou particulaires (industrie, chauffage, incinération, automobile…). A partir des profils élémentaires du **Tableau 1**, et connaissant la masse de M.O et d'argiles présents dans le dépôt, on peut en établir la masse de l'AEF et donc sa concentration élémentaire (**Tableau 2**).
Pour réaliser ce calcul, une formule hypothétique de M.O a été retenue, en se référant à la bibliographie [14,15] et une formule d'argile moyenne inspirée de la bibliographie [16] et ajustée à partir des analyses locales de sol.

> 1000 µg.g $^{-1}$		1000> >100 µg.g $^{-1}$		100> > 10 µg.g $^{-1}$		< 10 µg.g $^{-1}$	
Fe	59831 ± 25282	**Pb**	635 ± 481	**Sn**	93 ± 49	**Sm**	7,9 ± 7,1
Ca	54886 ± 84560	**V**	553 ± 601	**Sb**	70 ± 45	**Hf**	5,7 ± 2,5
Si	30647 ± 21262	**Cr**	509 ± 215	**La**	56 ± 35	**U**	4,5 ± 2,6
Mg	13233 ± 7878	**Sr**	332 ± 280	**Rb**	53 ± 55		
K	12043 ± 1703	**Ni**	316 ± 300	**Co**	53 ± 29		
Na	8698 ± 5221	**Zr**	292 ± 127	**As**	35 ± 18		
Ti	6826 ± 2648	**Ce**	130 ± 80	**Mo**	26 ± 15		
Zn	4200 ± 2066			**Ga**	22 ± 20		
Cu	1374 ± 1327			**W**	22 ± 9		
Ba	1164 ± 732			**Cd**	14 ± 12		
Mn	1046 ± 882			**Cs**	14 ± 12		

Tableau 2 : Composition élémentaire de l'AEF (µg.g^{-1}) calculé à partir des mesures des dépôts sur les écorces. Moyenne ± E.T ; n=11

On sait que la masse moyenne de l'AEF pour 1g de dépôt moyen (**Tableau 1**) est de 66 ± 19mg (66161±19117µg.g^{-1}). Connaissant les valeurs de concentration de l'AEF dans le dépôt, on peut établir la part de chaque élément qui est issue de l'apport atmosphérique (**Tableau 3**).

AEF : Atmospheric Elements Fraction

% AEF/Dépôt total > 50%		% AEF/Dépôt total < 50%	
Cd	97	**Sr**	47
Pb	94	**Sm**	47
V	93	**Zr**	44
Sb	92	**Ga**	41
Sn	91	**Ti**	38
Cu	90	**Fe**	37
Zn	82	**Hf**	36
Mo	78	**Ca**	33
Ni	76	**Mn**	30
Cr	71	**Na**	29
W	64	**Mg**	23
Co	62	**Rb**	15
Ce	61	**K**	11
Cs	55	**Si**	4
U	54		
La	53		
As	52		
Ba	51		

Tableau 3 : Rapport du stock (en %) de l'AEF sur le dépôt total pour chaque élément

Le **Tableau 3** nous donne la part du stock de chaque élément qui est apportée par l'atmosphère d'après notre calcul d'AEF. Pour les éléments présents dans la première colonne, la masse apportée par l'atmosphère est supérieure à 50% de la masse totale du dépôt. Les éléments présents dans la colonne de droite sont majoritairement apportés par la M.O et l'argile.

Pour les éléments polluants que sont le cadmium, le plomb, le vanadium, l'antimoine et l'étain, qui sont des éléments traces métalliques, on constate que l'apport atmosphérique représente plus de 90% de leur masse dans le dépôt. Ces éléments sont associés aux particules et aérosols présents dans l'atmosphère et sont aussi des éléments toxiques présentant des risques pour la santé publique.

Pour les éléments comme la silice ou le calcium, la partie appartenant à l'AEF est faible. Cela s'explique par le fait que ces éléments sont des éléments constituants de la M.O et de l'argile.

L'analyse élémentaire du dépôt grâce à l'ICP-MS nous donne une identification précise des éléments et une détermination de leur concentration. Cependant, la localisation histologique et les structures ayant une composition élémentaire spécifique ne sont pas discernées. Cela justifie notre choix de couplage des différentes méthodes d'analyses qui nous permettent d'avoir plus d'information sur le matériel étudié.

La **Figure 5** illustre la répartition de 6 éléments (Ca, K, Mn, Fe, Zn et Cu) analysés par la méthode PIXE d'un dépôt de surface de 4 ans échantillonné sur un frêne.

L'échelle colorimétrique située à droite de chaque image nous donne une concentration en unités arbitraires allant du bleu (concentration la plus faible) jusqu'au vert (concentration la plus forte).

Les images du calcium et du potassium nous donnent des concentrations homogènes (environ 40 u.a pour Ca et 12 u.a pour K). On distingue des zones plus concentrées (jusqu'à 115 pour Ca et 25 pour K) qui pourraient correspondre à des particules (et/ou à des cristaux) pour Ca et à des accumulations spécifiques après évaporation pour K.
Pour Mn, Fe, Zn et Cu, les concentrations sont hétérogènes et les fortes concentrations sont sous forme particulaire (particules bien visibles pour le fer). Sur l'image du fer, une zone plus concentrée est bien visible (dans l'encadré) d'une taille de 45µm de diamètre (environ 130 u.a), mais il est difficile de d'établir l'état précis dans lequel se trouve les éléments. En reportant la même zone aux cartes des autres éléments, on retrouve une concentration plus élevée pour le manganèse qui possède d'ailleurs d'autres zones communes avec le fer (dans les cercles) qui correspondent à des particules. La situation est plus ambiguë pour Zn et Cu et ne semble pas être retrouvée chez Ca et K. Il s'agirait donc de particules multiélémentaires qui contiendraient du fer et du manganèse d'origine atmosphérique très probable (ainsi que d'autres éléments qui n'apparaissent pas dans ce dosage). Cette méthode nous donne donc une cartographie de la répartition d'un nombre limité d'éléments dans le dépôt. On distingue des particules à forte concentration élémentaire et des éléments à vaste distribution.

La **Figure 6a** représente un cliché pris avec un microscope électronique à balayage sur la surface de l'écorce d'une tige de frêne de 4 ans non lavée. Grâce à la technique MEB-EDX, on peut sélectionner des particules solides sur le champ étudié et obtenir un spectre qui traduit le profil élémentaire de la particule en question (grâce à l'émission de rayons X) (**Figure 6b**).

Dans la **Figure 6a**, on a sélectionné dans le dépôt 17 particules (qui apparaissent en clair du fait de la faible teneur en M.O) et obtenu leur spectre élémentaire grâce à la méthode EDX du MEB. Nous avons retenu le spectre de la particule n°4 (**Figure 6b**). Le premier pic du spectre correspond au pic du carbone qui provient de la MO du dépôt qui peut recouvrir partiellement la particule. On trouve aussi de la silice et du calcium qui sont des constituants de l'argile et de la M.O. Mais la particule semble majoritairement constituée de fer perçu grâce aux deux pics correspondant aux deux raies de l'élément. On note aussi la présence de fluor, qui présente un pic anormalement élevé, dont l'origine est ambiguë. Le premier pic du titane semble être un artefact car il apparaît sur tous les spectres avec une amplitude similaire.

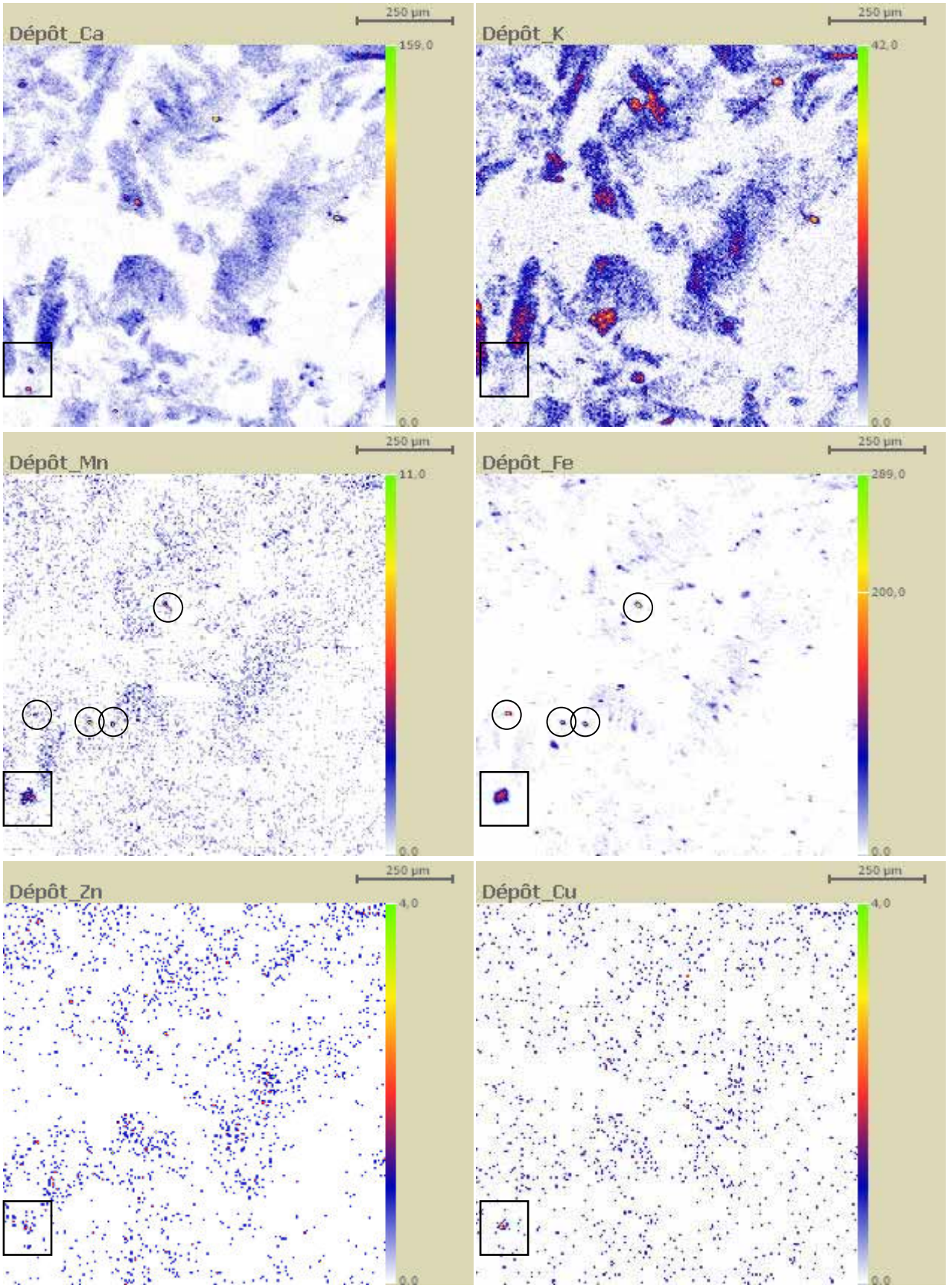

Figure 5 : Analyse PIXE de 6 éléments : Ca, K, Mn, Fe, Zn et Cu sur un dépôt issu du lavage de l'écorce d'un frêne de 4 ans. Les Concentrations sont données en unité arbitraire sur le côté droit des images PIXE. Charge : 5,8476µC ; pas du faisceau : 5×5µm ; surface analysée : 1000×1000µm.

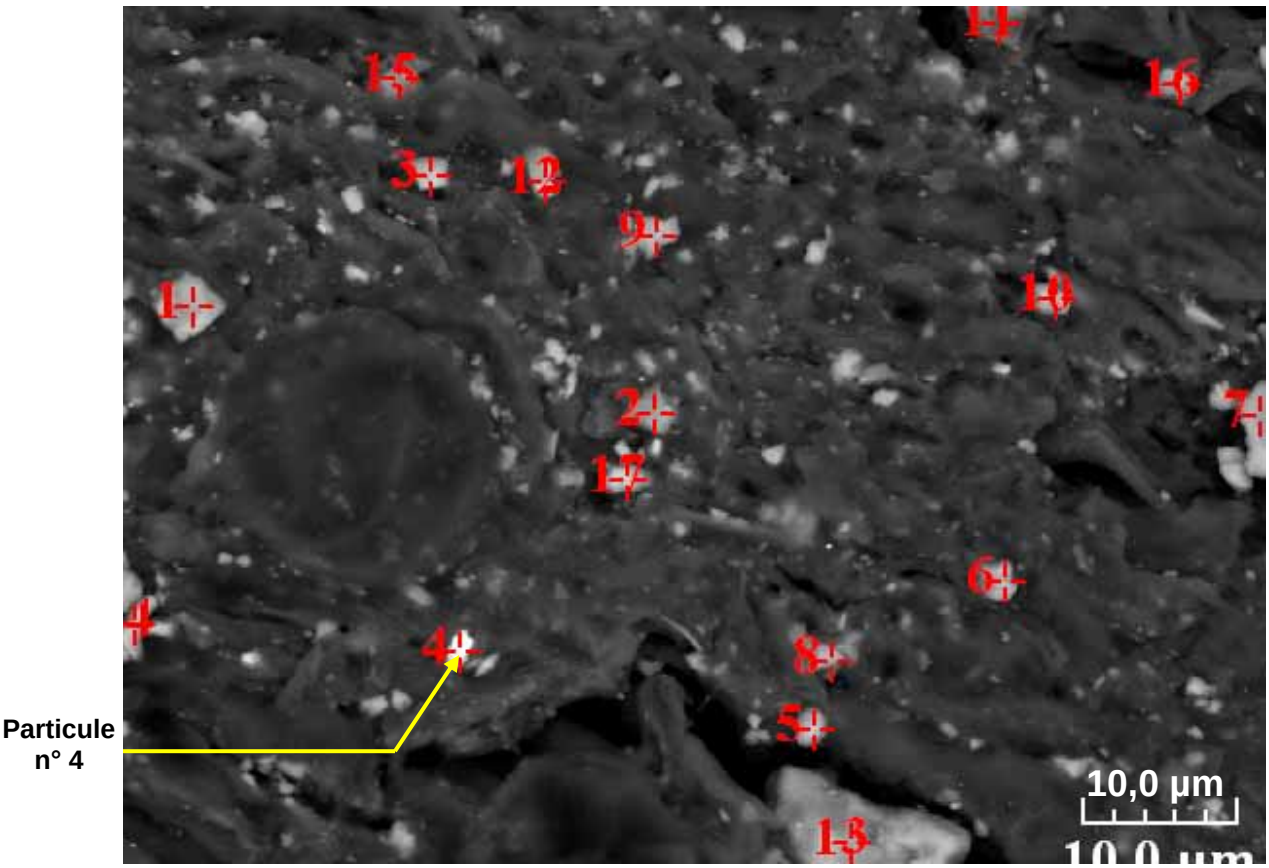

Figure 6a : Cliché MEB d'un dépôt de surface sur l'écorce d'une tige de frêne de 4 ans observé au microscope électronique à balayage. Charge : 7,00 kV ; électrons rétrodiffusés (AsB) ; grossissement ×1486, surface observée : 75×56µm.

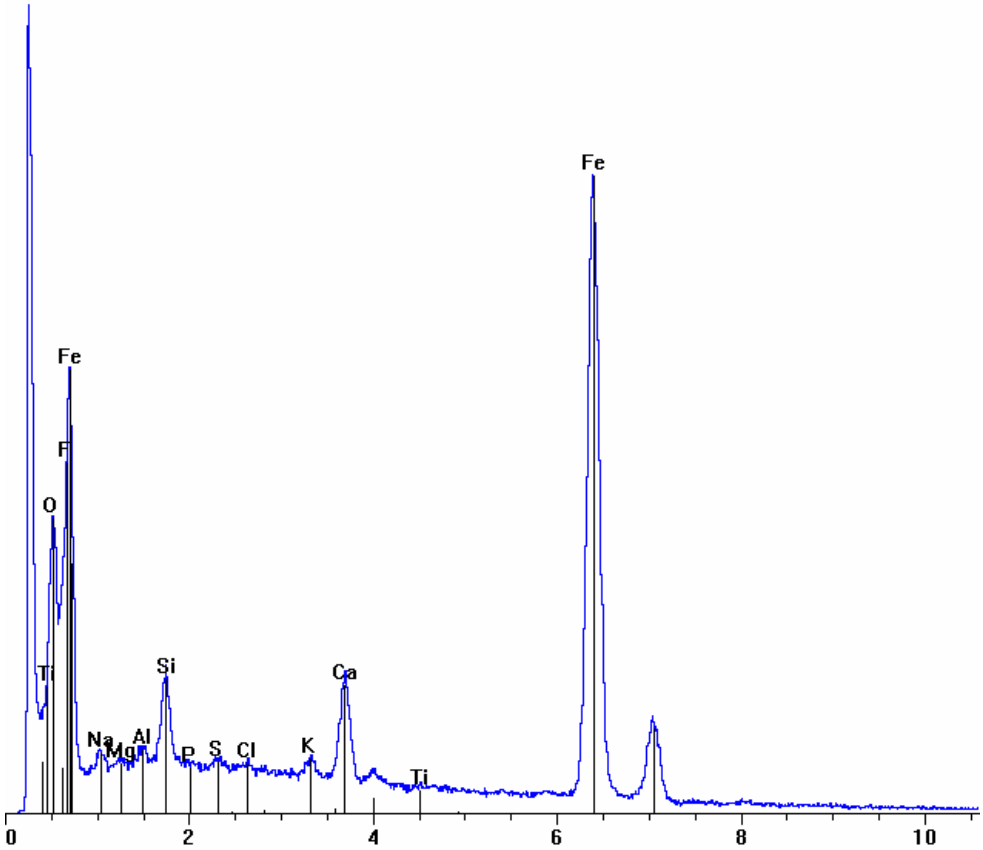

Figure 6b : Spectre du profil élémentaire de la particule n° 4 (figure 6a), obtenu par la méthode MEB-EDX.

Sur les 17 particules sélectionnées, 13 sont des particules de calcium, 2 de silice et aluminium et une de silice. Ces particules semblent, de par leur composition, provenir de l'argile et auraient donc une origine principalement terrigène. La présence d'une particule de fer parmi les particules sélectionnées dans le dépôt est en accord avec les résultats précédents : d'abord, le fer est l'élément majoritaire dans l'AEF des dépôts sur les écorces (**Tableau 2**). D'autre part, la méthode PIXE nous a permis de mettre en évidence du fer sous forme particulaire sur un dépôt de 4 ans (**Figure 5**).

3.2.4 Analyse par ICP-MS du contenu élémentaire des tissus superficiels de l'écorce (Tableau 4)

Eléments	Dépôt	Suber
Fe	13740 ± 220	198 ± 4
Zn	414,3 ± 2,5	28,6 ± 6,2
Mn	230,8 ± 2,3	52,7 ± 9,0
Cu	195,1 ± 1,8	14,8 ± 1,3
V	79,4 ± 1,3	0,24 ± 0,02
Pb	71,6 ± 0,5	2,5 ± 0,3
Cr	60,5 ± 0,8	0,90 ± 0,01
Ni	55,6 ± 0,3	1,5 ± 0,6
Cd	1,93 ± 0,02	0,18 ± 0,08

Tableau 4 : Concentration élémentaire (en µg.g $^{-1}$) du dépôt libre et des tissus superficiels (suber) de l'écorce de frêne de 4 ans. Moyenne ± E.T ; n=3

L'analyse des différents tissus séparés dans des tiges de frêne de 4 ans [10] montre l'existence d'un gradient décroissant pour la plupart des éléments, à l'exception du nickel. Le cambium présente toujours une concentration élémentaire très forte qui s'explique par la masse très réduite de la paroi cellulaire dans ce cas. Les fortes concentrations toujours obtenues dans l'apoplaste superficiel démontre une origine atmosphérique et plaide en faveur d'un transfert peu réversible du dépôt de surface vers cet apoplaste. Une partie des éléments dosés est attribuable à des particules intégrées.

3.2.5 Le dépôt de surface, source d'une accumulation interne

Nos résultats ont montré que, sur une période d'un an ou seulement de plusieurs mois, la formation rapide d'un dépôt, qui contient évidemment une partie contaminante récente, se produit. L'analyse d'un tel mélange semble donc instructive après une correction basée sur l'argile et le contenu en matière organique. Ce dépôt continuellement renouvelé peut-il conduire à une accumulation interne des polluants à l'intérieur des tissus de la tige? Cette accumulation est-elle vraiment cumulative, irréversible et spécifique des contaminants atmosphériques qui sont actuellement une préoccupation majeure dans les pays industrialisés et développés?

4. DISCUSSION

4.1 Complémentarité des méthodes (Figure 7)

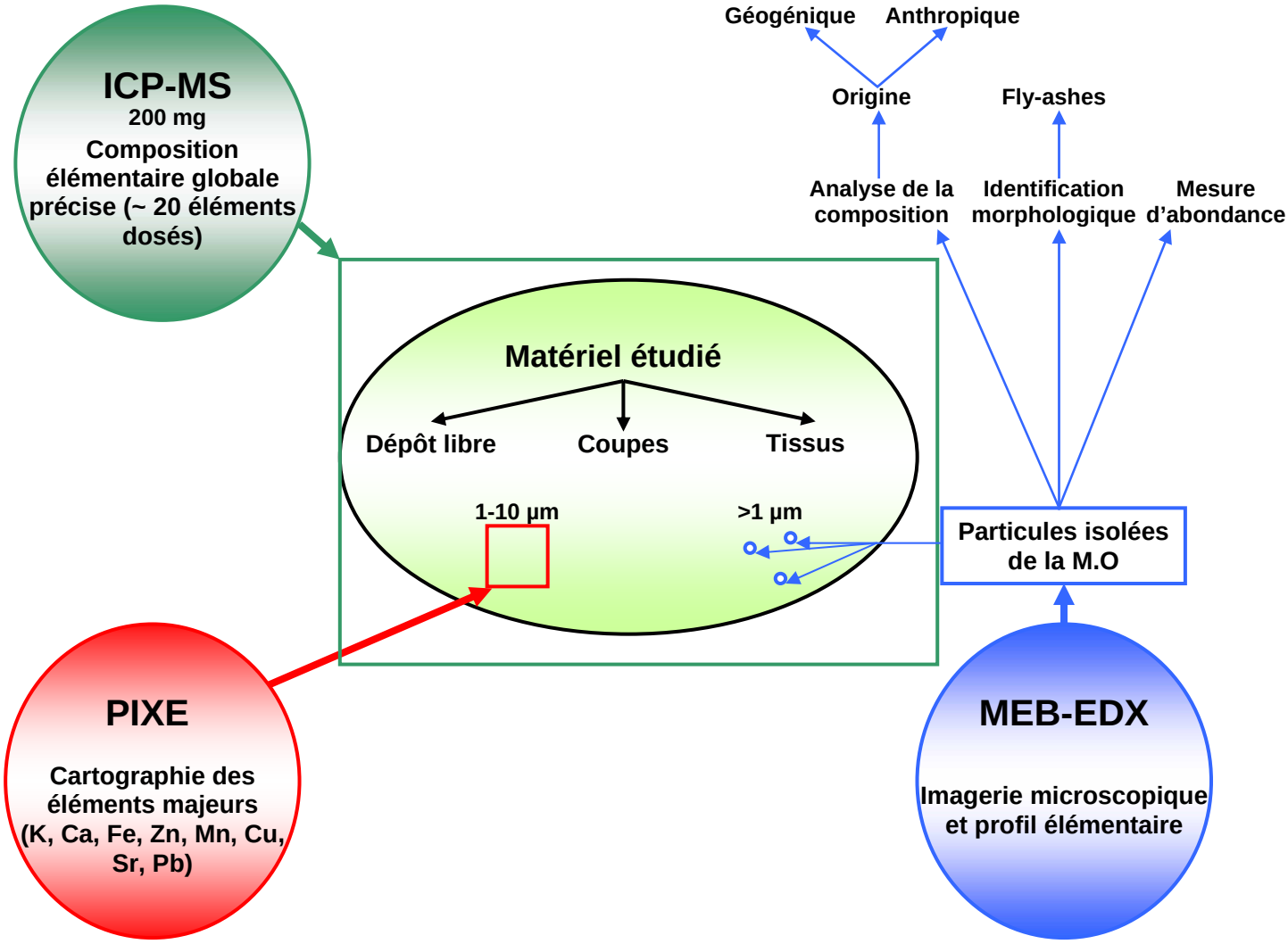

Figure 7 : Schéma illustrant la complémentarité de méthodes d'analyse dans notre démarche d'étude des polluants inorganique sur un matériel végétal

Dans le but d'expliquer comment fonctionne le modèle écorce dans sa capacité à accumuler les éléments polluants, nous avons opté pour une démarche originale avec la combinaison de différentes méthodes d'analyses complémentaires les une des autres ; L'ICP-MS est une méthode destructive qui nécessite une certaine masse d'échantillon mais nous donne la composition élémentaire de l'échantillon de manière très précise. La méthode PIXE permet d'obtenir la répartition des éléments in situ sous forme d'image et sur une zone définie de l'échantillon (1 à 10µm) La MEB-EDX nous donne une image réelle des particules à de très forts grossissement ainsi que leur profil élémentaire (en semi-quantitatif) permettant d'émettre des hypothèses sur leurs origines.

4.2 Synthèse (Figure 8)

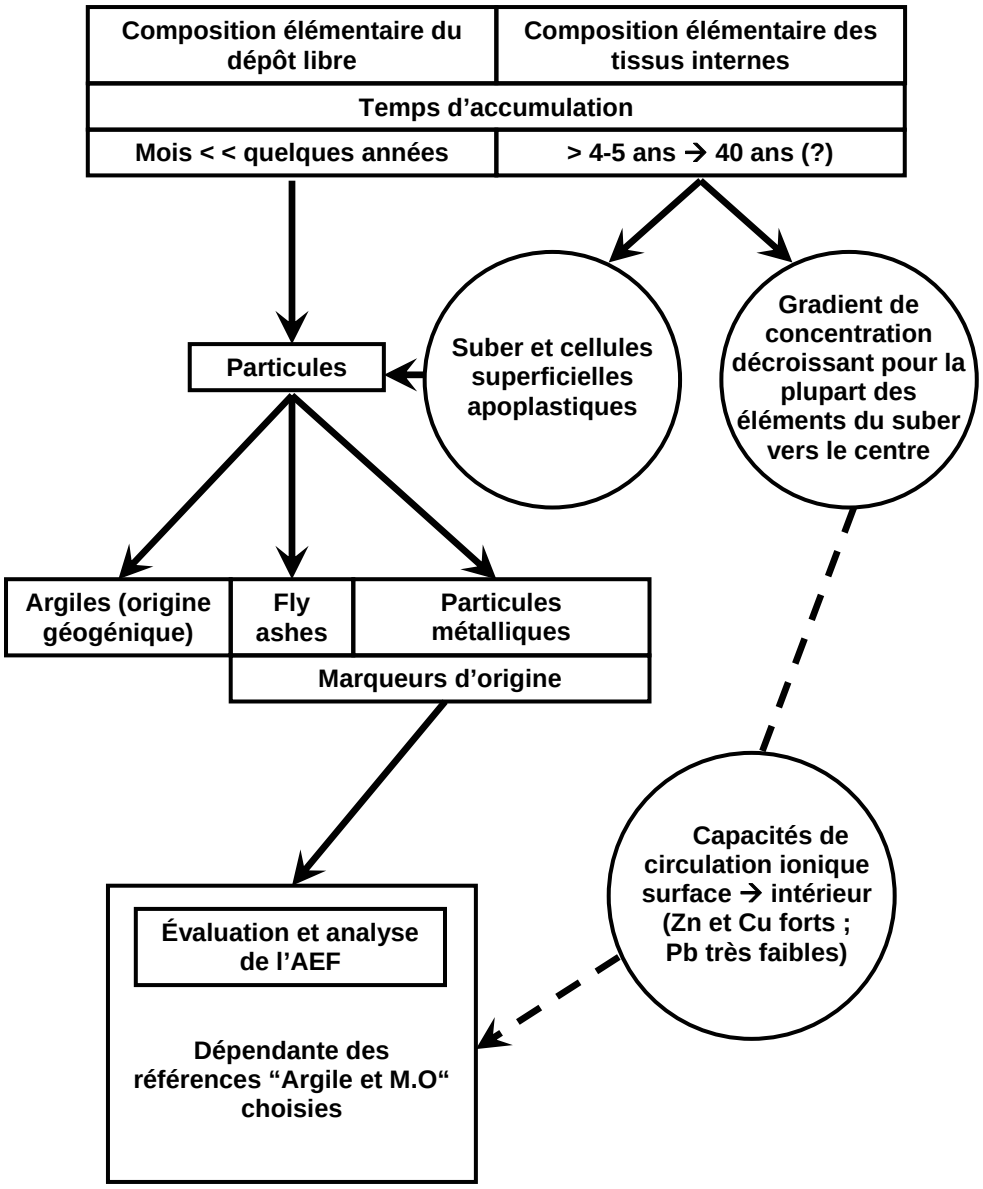
Composition élémentaire du dépôt libre
Composition élémentaire des tissus internes
Temps d'accumulation
Mois < < quelques années
> 4-5 ans → 40 ans (?)
Particules
Suber et cellules superficielles apoplastiques
Gradient de concentration décroissant pour la plupart des éléments du suber vers le centre
Argiles (origine géogénique)
Fly ashes
Particules métalliques
Marqueurs d'origine
Capacités de circulation ionique surface → intérieur (Zn et Cu forts ; Pb très faibles)
Évaluation et analyse de l'AEF
Dépendante des références "Argile et M.O" choisies

Figure 8 : Schéma de synthèse de l'accumulation de polluants inorganique sur et dans une matrice écorce

Le temps d'accumulation des éléments dans le dépôt et dans les tissus internes diffère. L'accumulation dans les tissus interne est, pensons nous, plus longue que dans le dépôt qui est en contact direct avec l'atmosphère. Les particules qui s'intègrent au dépôt sont d'origine géogénique et anthropique (atmosphériques). Ce sont ces dernières que nous essayons d'estimer lors du calcul de l'AEF. La pénétration des éléments dans le matériel végétal peut être sous forme particulaire et/ou sous forme soluble. Une fois dans l'écorce, les éléments peuvent migrer dans les différents tissus plus ou moins facilement selon leur degré de solubilité. Nos différentes méthodes de dosage nous permettent d'établir si l'intégration est de forme particulaire ou de forme soluble et les concentrations du dépôt et des différents tissus nous permet ensuite de calculer l'AEF et donc estimer l'apport polluant atmosphérique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Freer-Smith, P.H., Beckett, K.P., Taylor, G. Deposition velocities to Sorbus aria, Acer campestre, Populus deltoids, Pinus nigra and Cupressocyparis leylandii for coarse, fine and ultra-fine particles in the urban environment. *Environ. Pollut.* 2005 ; 133, 157-167.

[2] Bellis, D.J, Ma, R., Bramall, N., McLeod, C.W., Chapman, N. and Satake, K. Airborne uranium contamination as revealed through elemental and isotopicanalysis of teebark. *Environ. Pollut*. 2001 ; 114, 383-387.

[3] Harju, L., Saarela, K.-E., Rajander, J., Lill, J.-O., Lindroos, A., Heselius, S.-J. Environmental monitoring of trace elements in bark of Scot pine by thick-target PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2002 ; 189, 163-167.

[4] Odukoya, O.O., Arowolo, T.A. and Bamgbose, O. Pb, Zn, and Cu levels in tree barks as indicator of atmospheric pollution. *Environ. Int*. 2000 ; 26, 11-16.

[5] Pacheco, A.M.G., Barros, L.I.C., Freitas, M.C., Reis, M.A., Hipolito, C., Oliveira, O.R. An evaluation of olive-tree bark for the biological monitoring of airborne trace-elements at ground level. *Environ. Pollut.* 2002 ; 120, 79-86.

[6] Ademoroti, C.M.A. Levels of heavy metals on bark and fruit trees in Benin City, Nigeria. *Environ. Pollut*. *(Series B)* 1986 ; 11**,** 241-253.

[7] Suzuki, K. Characterisation of airborne particulates and associated trace metal deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. *Atmospheric Environment* 2006 ; 40, 2626-2634.

[8] Lin Chih-Chung, Shui-Jen Chen, and Kuo-Lin Huang. Characteristics of metals in nano/ ultrfine/ fine/ coarse particules collected beside a heavily trafficked road. *Environmental Science and Technology* 2005 ; 39, 8113-8122.

[9] Heichel, G.H. and Hankin, L. Particles containing lead, chlorine and bromine detected on trees with an electron microprobe. *Environ. Sci and Tech.* 1972 ; 6 (13), 1121-1128.

[10] Catinon, M., Ayrault, S., Daudin, L. et al. Atmospheric inorganic contaminants and their distribution inside stem tissues of Fraxinus excelsior L.. Atmospheric Environment (2007), doi:10.1016/j.atmosenv. 2007.10.082

[11] Ayrault, S., Bonhomme, P., Carrot, F., Amblard, G., Sciarretta, M.D., Galsomiès, L. Multianalysis of trace elements in mosses with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Biological Trace Element Research* 2001 ; 79 (2), 177-184.

[12] Ayrault, S., Ezzahra El Alaoui-Faris, F., Asta, J. et al. A PIXE and ICP-MS analysis of metallic atmospheric contaminants in tree bark tissues, a basis for biomonitoring uses. *Journal of Toxicology and Environmental Health* 2007 ; 70(9), 742-749.

[13] Daudin, L., Khodja, H., Gallien, J.P. Development of “position-charge-time” tagged spectrometry for ion beam microanalysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2003 ; 210, 153-158.

[14] Bargagli, R. Higer plant as biomonitors of airborn trace elements. In *Trace Elements in Terrestrial Plants: an Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery.* Ed. R. Bargagli 1998. pp. 238-262. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, NewYork.

[15] Markert, B. Plants as Biomonitors. In Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. Ed. B. Markert 1993. 664p. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

[16] Grim, R.E. Clay Mineralogy 1953 ; Mc Graw Hill, New York.